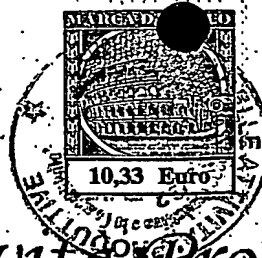


MODULARIO  
LOA - 181



Rec'd PCT/PTC 04 JAN 2005  
VEI/EP03/06601  
Mod. C.E. - 1-4-7

#2

*Ministero delle Attività Produttive*  
*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*  
*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*  
*Ufficio G2*

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: *Invenzione Industria*

N. NO2002 A 000010

REC'D 08 JUL 2003  
WIPO PCT

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Roma, li .....  
59 GIU. 2003

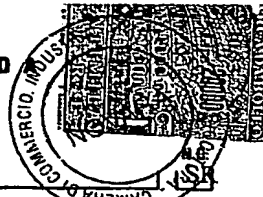
JIL DIRIGENTE

Ing. DI CARLO

**BEST AVAILABLE COPY**

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA  
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE. DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO



A. RICHIEDENTE (1) NOVARA TECHNOLOGY S.r.l.  
1) Denominazione MILANO codice 10729410  
Residenza \_\_\_\_\_  
2) Denominazione \_\_\_\_\_  
Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.  
cognome nome \_\_\_\_\_ cod. fiscale \_\_\_\_\_  
denominazione studio di appartenenza \_\_\_\_\_

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario NOVARA TECHNOLOGY S.r.l.  
via G. Fauser n. 4 città NOVARA cap 28100 (prov) NO

D. TITOLO classe proposta (sez/di/sci) \_\_\_\_\_ gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_  
"METODO PER LA PREPARAZIONE DI AEROGELI"  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒ SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_ N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome  
1) COSTA LORENZO 3) \_\_\_\_\_  
2) COSTA FULVIO 4) \_\_\_\_\_

F. PRIORITÀ  
nazione e organizzazione tipo di priorità numero di domanda data di deposito allegato S/R  
1) \_\_\_\_\_ 2) \_\_\_\_\_  
3) \_\_\_\_\_ 4) \_\_\_\_\_

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI. denominazione \_\_\_\_\_

H. ANNOTAZIONI SPECIALI  
NESSUNA

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

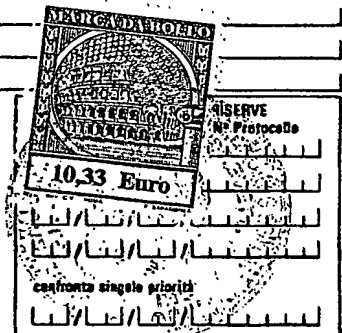
N. es.  
Doc. 1) ☒ PROV n. pag 11 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) \_\_\_\_\_  
Doc. 2) ☒ PROV n. tav. 10 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) \_\_\_\_\_  
Doc. 3) ☐ RS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale \_\_\_\_\_  
Doc. 4) ☐ RS designazione inventore \_\_\_\_\_  
Doc. 5) ☐ RS documenti di priorità con traduzione in italiano \_\_\_\_\_  
Doc. 6) ☐ RS autorizzazione o atto di cessione \_\_\_\_\_  
Doc. 7) ☐ nominativo completo del richiedente \_\_\_\_\_

8) attestati di versamento, totale lire Centoottantotto/51 Euro obbligatorio

COMPILATO IL 10/01/2002 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE (1) Bruno Colutto (amm.re delegato)

CONTINUA SI/NO NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI



CAMERA DI COMMERCIO I. A. A. DI NOVARA codice 1013

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA NO 2002 A 000010 Reg.A

L'anno due milavento DUEMILADUE il giorno DODICI del mese di LUGLIO

Il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 100 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soprariportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE Il versamento delle concessioni governative è stato effettuato sul c/c 82618000 anziché 00668004 effettuato per l'importo esatto a favore dell'Ufficio delle entrate di Roma 2 - Roma

Bruno Colutto  
DEPOSITANTE



Roberto Squazio  
L'UFFICIALE ROGANTE  
Data 10/1/2002

BEST AVAILABLE COPY

NUMERO DOMANDA NO 2002 A 000010

REG. A

DATA DI DEPOSITO 12.07.2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

## A. RICHIEDENTE (I)

Denominazione NOVARA TECHNOLOGY srl

Residenza MILANO

## B. TITOLO

"METODO PER LA PREPARAZIONE DI AEROGELI"

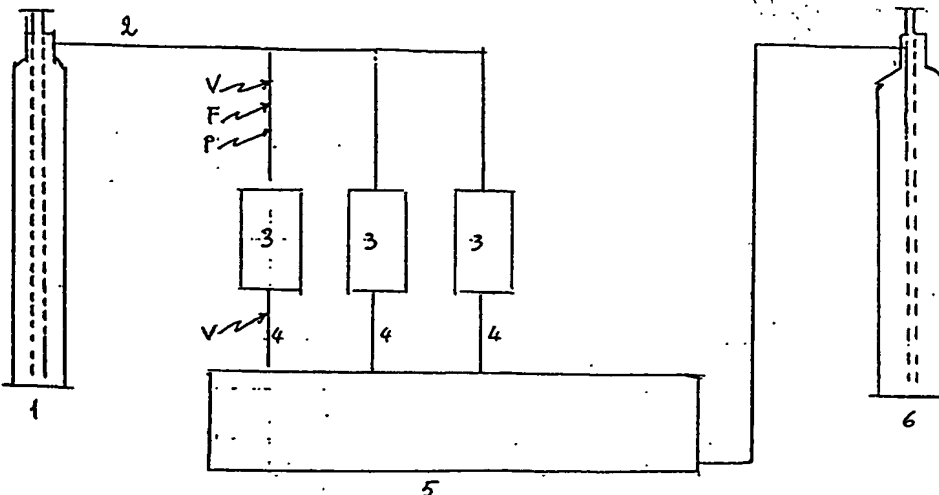
Classe proposta (sez./cl./scl/)

(gruppo/sottogruppo)

## L. RIASSUNTO

La presente invenzione si riferisce al metodo per la preparazione di aerogeli comprendenti una fase di scambio del liquido presente nel gelo umido con xeno e la successiva estrazione dello xeno stesso.

## M. DISEGNO



**Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:**

"METODO PER LA PREPARAZIONE DI AEROGEL", a nome della ditta italiana Novara Technology s.r.l., con sede in Milano.

\*\*\*\*\*

La presente invenzione si riferisce al metodo per la preparazione di aerogeli comprendenti una fase di scambio del liquido presente nel gelo umido con xeno e la successiva estrazione dello xeno stesso.

Gli aerogeli sono uno dei possibili prodotti di un processo sol-gel. Gli aerogeli hanno finora trovato applicazione principalmente come materiali di studio per applicazioni di isolamento termoacustico e per la catalisi, nonché come intermedi per la produzione di vetri o vetroceramiche; una nuova applicazione, attualmente allo studio, è come strati isolanti di bassissima costante dielettrica nella produzione di circuiti integrati.

Come noto, i processi sol-gel sono procedimenti chimici in cui, a partire da una soluzione (detta "sol") di opportuni precursori, si produce un ossido semplice o misto in forma di corpo solido tridimensionale o come strato sottile su un supporto. Processi sol-gel sono oggetto di numerose pubblicazioni brevettuali, e sono descritti per esempio nei brevetti US-A-4.574.063, US-A-4.680.048, US-A-4.810.674, US-A-4.961.767 e US-A-5.207.814.

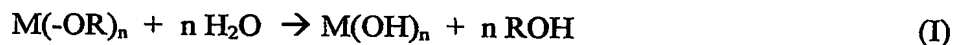
NO 2002 A 000010  
12 LUG. 2002



*Handwritten signature*

Per le soluzioni di partenza si impiegano generalmente come solventi acqua, alcoli o miscele idroalcoliche. I precursori possono essere sali solubili di metalli o metalloidi, come nitrati, cloruri o acetati, ma più comunemente vengono impiegati composti di formula generale  $M(-OR)_n$ , in cui  $M$  è l'atomo di metallo o metalloide,  $-OR$  è un radicale alcolico (generalmente di un alcol contenente da uno a quattro atomi di carbonio) e  $n$  è la valenza dell'atomo  $M$ . Tra i precursori più comunemente impiegati nei processi sol-gel ci sono il tetrametossiosilano (noto come TMOS), di formula  $Si(OCH_3)_4$ , e il tetraetossiosilano (noto come TEOS), di formula  $Si(OCH_2CH_3)_4$ .

La prima fase di un processo sol-gel è l'idrolisi del precursore ad opera dell'acqua, che può essere presente come solvente o essere intenzionalmente aggiunta nel caso di soluzioni alcoliche, secondo la reazione:



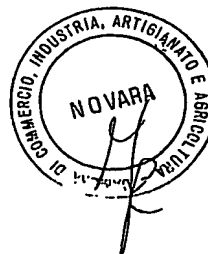
Questa fase è generalmente favorita da bassi valori di  $Ph$ , compresi generalmente tra 0 e 3, e preferibilmente tra circa 1 e 2.

La seconda fase è la condensazione delle specie  $M(OH)_n$  formate in precedenza, secondo la reazione:



Questa reazione, estesa a tutte le specie  $M(OH)_n$  inizialmente presenti in soluzione, porta ad un polimero ossidico inorganico con una struttura aperta, nelle cui porosità

NO 2002 A 000010  
12 LUG. 2002



*[Handwritten signature]*

sono presenti il solvente iniziale e l'alcol formato nella reazione (II); questo polimero inorganico è definito gelo.

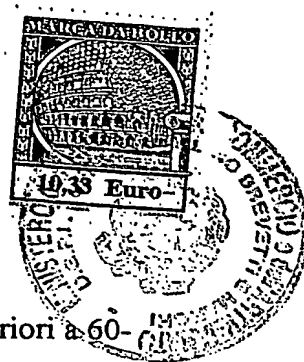
Per trovare applicazioni pratiche, il gelo deve essere essiccato, estraendo la fase liquida presente nei suoi pori.

Un possibile metodo di essiccamento è per semplice evaporazione del solvente; un gelo secco prodotto per questa via viene definito nel settore "xerogelo". Come noto ai tecnici del settore, la produzione di xerogeli è estremamente difficile a causa delle ingenti forze capillari che il solvente esercita sulle pareti dei pori durante l'evaporazione, che conducono in molti casi alla distruzione del gelo.

Un metodo alternativo di produzione di geli secchi è per estrazione ipercritica del solvente; geli secchi prodotti per questa via sono noti nel settore come "aerogeli". Nell'essiccamento ipercritico il liquido presente nei pori del gelo viene portato, all'interno di apposite autoclavi, a valori di pressione e temperatura superiori ai suoi valori critici. In questo trattamento, tutto il volume di liquido passa contemporaneamente dalla fase liquida alla fase di fluido supercritico e la sua tensione capillare all'interno dei pori passa con continuità dal valore iniziale ad un valore ridotto evitando così le distruttive tensioni di menisco causate dall'evaporazione nella produzione degli xerogeli. La tecnica di estrazione supercritica del solvente è descritta, per esempio, nei brevetti US-A-4.432.956 e US-A-5.395.805. Il problema principale che si incontra con questa tecnica è che gli alcoli, normalmente presenti nei pori del

NO 2002 A 000010  
12 LUG. 2002

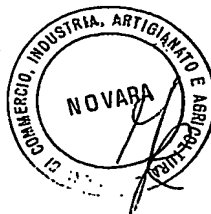




gelo dopo la sua formazione, hanno pressioni critiche ( $P_c$ ) generalmente superiori a 60-70 bar e temperature critiche ( $T_c$ ) superiori a 250 °C. Questi valori critici impongono l'uso di autoclavi estremamente resistenti e costose; inoltre, nel caso che il gelo sia in forma di strato sottile su un supporto (per esempio, allo scopo di produrre uno strato dielettrico di aerogelo come una delle fasi di produzione di circuiti integrati), le temperature critiche di alcoli e esteri possono risultare troppo elevate, e non compatibili con il supporto o con altri materiali presenti sullo stesso.

Una tecnica nota per superare il problema è quella di scambiare il liquido presente nei pori prima dell'estrazione con uno che presenti minori costanti critiche, ed in particolare una minore  $T_c$ . Per esempio, è possibile impiegare idrocarburi, come pentano o esano, che presentano valori di  $T_c$  di circa 200 °C. Anche in questo caso però la  $T_c$  può non essere compatibile con tutte le applicazioni previste per gli aerogeli; inoltre lo scambio dal liquido idroalcolico all'idrocarburo, a causa della non miscibilità reciproca di questi liquidi, richiede necessariamente uno scambio ulteriore con un liquido intermedio, come per esempio acetone, allungando notevolmente i tempi del processo. Un'altra possibilità è quella di scambiare il liquido idroalcolico con  $CO_2$  liquida, che presenta una  $T_c$  ancora più favorevole (circa 35 °C); anche questo liquido è però non miscibile con acqua e richiede l'impiego di un liquido di scambio intermedio. L'acetone in questo caso non è adatto, perché miscelato con la  $CO_2$  liquida ne impedisce successivamente la transizione ipercritica; l'unico liquido noto adatto per lo

NO 2002 A 000010  
12 LUG. 2002



scambio intermedio è l'acetato di isoamile, ma anche in questo caso il doppio scambio richiede tempi eccessivamente lunghi per un processo industriale.

La Richiedente ha ora trovato che è possibile effettuare la preparazione di aerogeli senza nessuno degli svantaggi presenti nei metodi secondo l'arte nota e, secondo un metodo di realizzazione preferito, attraverso uno stadio di estrazione supercritico realizzato a valori di pressione e temperatura moderati e senza che si debba ricorrere a tempi lunghi nella precedente fase di scambio di liquidi nel gelo umido.

Costituisce infatti oggetto della presente invenzione un metodo per la preparazione di aerogeli comprendente lo scambio della fase liquida dello acquagelo con xeno, l'estrazione dello xeno e l'eventuale recupero di questo; particolari vantaggi sono conseguibili effettuando lo scambio con xeno liquido e realizzando l'estrazione di questo in condizioni supercritiche.

La preparazione dell'aquagelo può essere effettuata secondo uno qualsiasi dei metodi ben noti nello stato dell'arte. In particolare può essere ottenuto per idrolisi di un idoneo precursore: in tal caso, il metodo per la preparazione di aerogeli comprenderà, oltre alle suddette fasi di scambio e di estrazione, una preliminare fase di idrolisi/condensazione a partire da detti precursori.

Caso particolare della presente invenzione è un metodo migliorato per la preparazione degli aerogeli che comprende:

- a) Idrolisi/condensazione a partire da un precursore

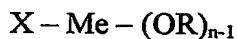
NO 2002 A 000010  
12 LUG. 2002





- b) scambio del liquido presente nel gelo umido con xeno;
- c) estrazione supercritica dello xeno;
- d) eventuale recupero dello xeno.

Il precursore metallico che viene sottoposto alla reazione di idrolisi può essere uno qualunque dei composti che, secondo l'arte nota, sono adatti allo scopo. Si possono così impiegare sali solubili come, per esempio, nitrati, cloruri o acetati; si possono altresì utilizzare, ed è il caso di gran lunga preferito, alcossidi o miscele di alcossidi di formula generale



nella quale Me è un metallo appartenente ai Gruppi 3°, 4° e 5° del Sistema Periodico degli Elementi; n è la valenza di Me; X è R o OR, R essendo un radicale alchilico, lineare o ramificato, con un numero di atomi di carbonio fino a 10.

Su tutti, sono particolarmente indicati gli alcossidi di silicio e, fra questi, il tetrametossiorosilano, il tetraetossiorosilano e il tetrapropossiorosilano.

L'idrolisi viene realizzata in presenza di un catalizzatore, preferibilmente di natura acida, e l'acqua può essere presente come solvente ovvero essere aggiunta ad una soluzione alcolica del precursore di interesse: al riguardo, le condizioni e la procedura sono quelle descritte nell'arte nota quale può essere, ad esempio, quella fornita dal brevetto statunitense n. 5.207.814, secondo cui l'idrolisi viene effettuata a temperatura ambiente e acidi preferibilmente impiegati come catalizzatori possono essere: acido

NO 2002 A 000010  
12 LUG. 2002



*[Handwritten signature]*

cloridrico, acido nitrico o acido acetico. Ossidi di metalli ed in particolare di silicio possono essere emulsionati con il sol così preparato per modificarne le proprietà come insegnato, per esempio, in USP N° 5,207,814.

Il liquido presente nel gelo umido viene scambiato con xeno, che ha temperatura critica,  $T_c$ , di  $16,6^{\circ}\text{C}$  e pressione critica,  $P_c$ , di 58,4 bar, in tempi molto brevi; successivamente lo xeno viene estratto agevolmente, senza che si debbano impiegare autoclavi resistenti ad alte temperature e pressioni.

Lo xeno, è noto, appartiene al gruppo dei cosiddetti gas rari e viene abitualmente usato nelle lampade a gas (luce azzurra), nelle lampade solari e ad arco, per la produzione di raggi ultravioletti, per lampade di eccitazione di laser, per camere di ionizzazione e inoltre, allo stato liquido, nelle camere a bolle per la rivelazione di particelle elementari.

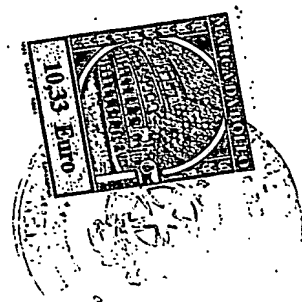
Secondo una via preferenziale di realizzazione del metodo secondo la presente invenzione, lo xeno viene mantenuto liquido comprimendolo a pressioni superiori a 58,4 bar e mantenendolo ad una temperatura inferiore a quella critica, e preferibilmente inferiori a  $10^{\circ}\text{C}$ . Per favorire i fenomeni di interdiffusione allo stato liquido che insorgono nello scambio della fase liquida nei pori del gelo, la temperatura dello xeno è preferibilmente non troppo bassa, e generalmente non inferiore a  $0^{\circ}\text{C}$ .

Dato il costo elevato dello xeno, il metodo dell'invenzione viene preferibilmente realizzato con sistemi che prevedono il recupero dello xeno alla fine del processo di

NO 2002 A 000010  
12 LUG. 2002



*Handwritten signature*



estrazione. Un possibile sistema di questo tipo è schematizzato in figura 1 cui qui ci si riferisce a puro titolo esemplificativo. Il sistema A è costituito da un serbatoio di xeno liquido 1, collegato tramite una linea 2 ad almeno uno, ma preferibilmente più stampi 3 (la figura esemplifica un sistema con tre stampi) in cui viene prodotto il gelo umido. Gli stampi presentano raccordi con linee di scarico 4 per il liquido scambiato dai pori (acqua e/o alcoli) e per lo xeno gassoso alla fine del processo di estrazione supercritica. Le linee 4 sono convogliate in un sistema collettore, 5, che può essere termostatato ad una temperatura a cui acqua e alcoli sono in fase solida mentre lo xeno è in fase liquida, per esempio temperature comprese tra circa  $-30^{\circ}$  e  $-40^{\circ}\text{C}$ . Infine, il collettore 5 è collegato ad un serbatoio 6 dello xeno recuperato, che in alcune forme realizzate del sistema può essere lo stesso serbatoio 1. Il sistema è dotato di valvole del tipo aperto/chiuso, indicate come elementi V in figura, che consentono di isolare selettivamente ogni singolo componente del sistema fisso. Inoltre, sulla linea 2 a monte di ogni stampo 3 può essere presente un flussometro (elementi indicati con F), per la regolazione della quantità di xeno che viene inviato negli stampi; agli stampi 3 sono anche collegati pressostati per il controllo della pressione negli stampi stessi.

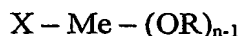
Più in generale xeno liquido a temperatura fra 0 e  $16^{\circ}\text{C}$  viene fatto fluire all'interno del gelo fino a rimpiazzare completamente il liquido di questo stesso, così da ottenere uno xeno-gelo. Lo xeno-gelo viene sottoposto ad essiccamento ipercritico a temperature superiori a  $16,6^{\circ}\text{C}$  a pressione superiore a 58,4 bar.

NO 2002 A 000010  
12 LUG. 2002



### Rivendicazioni

1. Metodo per la preparazione di aerogeli comprendente lo scambio della fase liquida dell'acquagelo con xeno, l'estrazione dello xeno e l'eventuale recupero di questo.
2. Metodo per la preparazione di aerogeli secondo la precedente rivendicazione comprendente, a monte delle fasi indicate, una fase di idrolisi/condensazione di adatti precursori
3. Metodo per la preparazione di aerogeli secondo la precedente rivendicazione nel quale la reazione di idrolisi/condensazione viene effettuata a partire da un precursore costituito da un alcossido di formula



nella quale Me è un metallo appartenente ai Gruppi 3°, 4° e 5° del Sistema Periodico degli Elementi; n è la valenza di Me; X è R o OR, R essendo un radicale alchilico, lineare o ramificato, con un numero di atomi di carbonio fino a 10.

4. Metodo per la preparazione degli aerogeli secondo la precedente rivendicazione nella quale il precursore viene preferibilmente scelto fra tetrametilortosilicato, tetraetilortosilicato e tetrapropilortosilicato.
5. Metodo per la preparazione degli aerogeli secondo la rivendicazione n.3 nel quale la reazione di idrolisi viene effettuata in presenza di un acido scelto tra acido cloridrico, acido nitrico o acido acetico.
6. Metodo per la preparazione di aerogeli comprendente lo scambio della fase liquida

NO 2002 A 000010

12 LUG. 2002

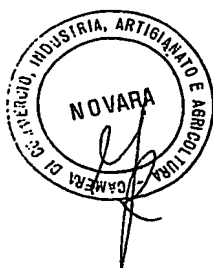


dell'aquagelo con xeno secondo la rivendicazione N. 1 nella quale tale scambio avviene con xeno allo stato liquido e l'estrazione di questo viene realizzata a condizioni supercritiche.

7. Metodo per la preparazione degli aerogeli secondo la rivendicazione n.6 , nel quale lo scambio del liquido presente nel gelo umido viene effettuato con xeno liquido a temperatura tra 0 e 16,6°C.
8. Metodo per la preparazione degli aerogeli secondo la rivendicazione n.6, nel quale l'estrazione supercritica dello xeno del gelo viene effettuata a temperature superiori a 16,6°C.
9. Metodo per la preparazione degli aerogeli secondo la rivendicazione n.6, nel quale l'estrazione supercritica dello xeno viene effettuata a pressioni superiori a 58,4 bar.
10. Metodo per la preparazione di aerogeli comprendente lo scambio della fase liquida dell'aquagelo con xeno secondo le rivendicazioni n. 1 e n. 6 caratterizzato di comprendere anche una fase di recupero dello xeno alla fine del processo di estrazione.

NO 2002 A 000010  
12 LUG. 2002

*Giuseppe Collette*



SISTEMA A

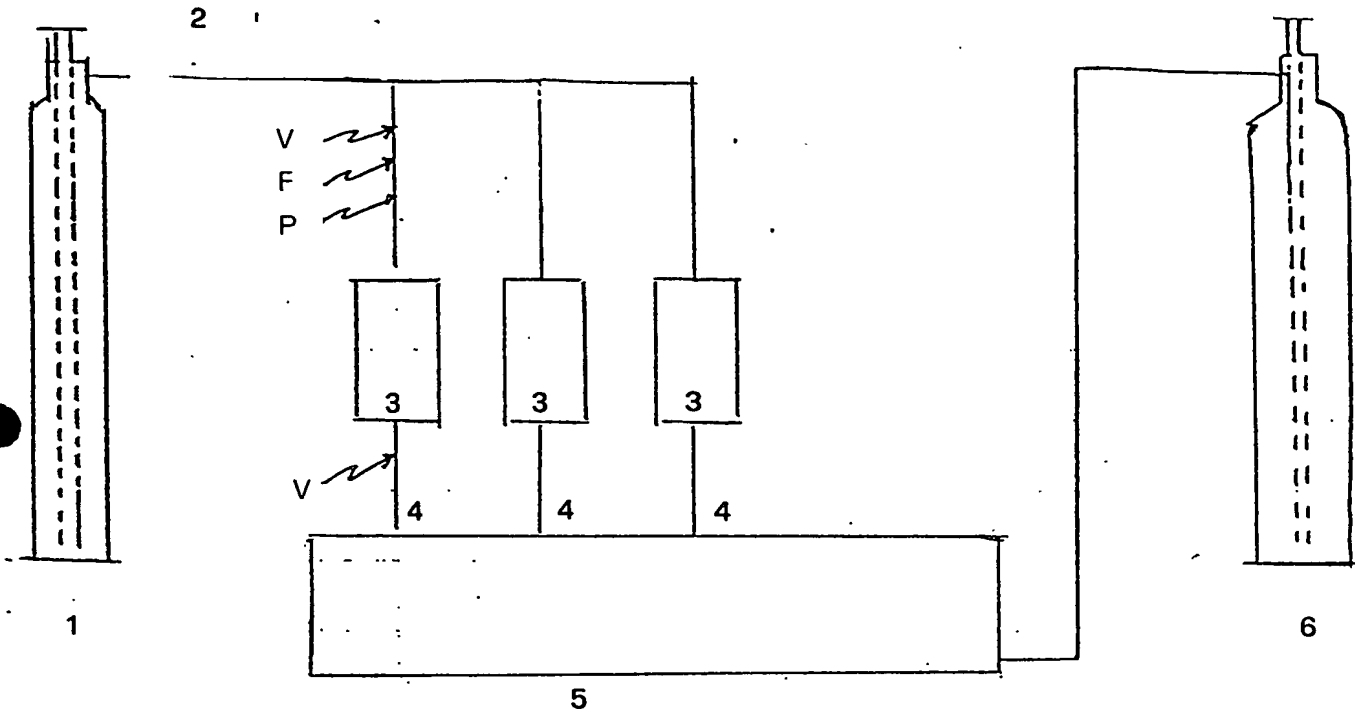


FIG. 1

NO 2002 A 000010  
12 LUG. 2002



*Giuseppe Colotto*

BEST AVAILABLE COPY